



EPO - DG 1

22. 11. 2004

REC'D 26 NOV 2004

WIPO

PCT

# Ministero delle Attività<sup>(76)</sup> Produttive

*Direzione Generale per lo Sviluppo Produttivo e la Competitività*

*Ufficio Italiano Brevetti e Marchi*

*Ufficio G2*

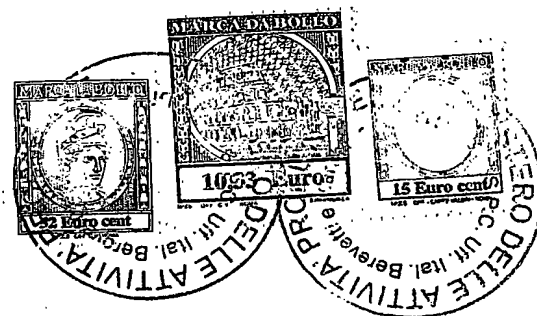
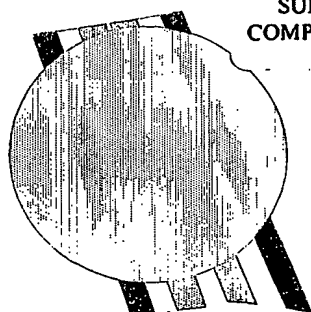
**Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per:  
INVENZIONE INDUSTRIALE N. VA 2003 A 000028 depositata il 07.08.2003.**

Si dichiara che l'unita copia è conforme ai documenti originali depositati con la domanda di brevetto sopra specificata, i cui dati risultano dall'accluso processo verbale di deposito.

ROMA li..... 4 OTT. 2004

**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



IL FUNZIONARIO

Giampietro Carlotta

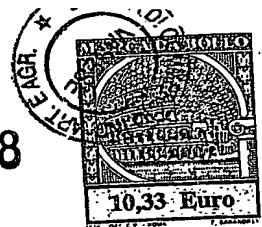
*Giampietro Carlotta*

**BEST AVAILABLE COPY**

# MODULO A (1/2)

L' MINISTERO DELL'INDUSTRIA DEL COMMERCIO E DELL'ARTIGIANATO  
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI (U.I.B.M.)

VA/ 2003 /A/ 0 0 28



OMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE N°

## 1. RICHIEDENTE/I

COGNOME E NOME O DENOMINAZIONE	A1	LAMBERTI SPA		
NATURA GIURIDICA (PF/PG)	A2	PG	COD. FISCALE PARTITA IVA	A3 04453840151
INDIRIZZO COMPLETO	A4	VIA PIAVE 18 - 21041 ALBIZZATE (VARESE)		
COGNOME E NOME O DENOMINAZIONE	A1			
NATURA GIURIDICA (PF/PG)	A2		COD. FISCALE PARTITA IVA	A3
INDIRIZZO COMPLETO	A4			
1. RECAPITO OBBLIGATORIO IN MANCANZA DI MANDATARIO	B0	D	(D = DOMICILIO ELETTIVO, R = RAPPRESENTANTE)	
COGNOME E NOME O DENOMINAZIONE	B1			
INDIRIZZO	B2			
AP/LOCALITÀ/PROVINCIA	B3			
2. TITOLO	C1	SISTEMI FOTOPOLIMERIZZABILI TRASPARENTI PER LA PREPARAZIONE DI RIVESTIMENTI AD ELEVATO SPESSORE		

## 3. INVENTORE/I DESIGNATO/I (DA INDICARE ANCHE SE L'INVENTORE COINCIDE CON IL RICHIEDENTE)

COGNOME E NOME	D1	NORCINI GABRIELE
NAZIONALITÀ	D2	ITALIANA
COGNOME E NOME	D1	ROMAGNANO STEFANO
NAZIONALITÀ	D2	ITALIANA
COGNOME E NOME	D1	VISCONTI MARCO
NAZIONALITÀ	D2	ITALIANA
COGNOME E NOME	D1	LI BASSI GIUSEPPE
NAZIONALITÀ	D2	ITALIANA

## 4. CLASSE PROPOSTA

SEZIONE		CLASSE		SOTTOCLASSE		GRUPPO		SOTTOGRUPPO	
E1	C	E2	08	E3	G	E4		E5	

## 5. PRIORITÀ'

DERIVANTE DA PRECEDENTE DEPOSITO ESEGUITO ALL'ESTERO

STATO O ORGANIZZAZIONE	F1		TIPO	F2	
NUMERO DI DOMANDA	F3		DATA DEPOSITO	F4	
STATO O ORGANIZZAZIONE	F1		TIPO	F2	
NUMERO DI DOMANDA	F3		DATA DEPOSITO	F4	
6. CENTRO ABILITATO DI RACCOLTA COLTURE DI MICROORGANISMI	G1				
FIRMA DEL/DEI RICHIEDENTE/I	PAOLA GIARONI 				

# MODULO A (2/2)

## MANDATARIO DEL RICHIEDENTE PRESSO L'UIBM


LA/E SOTTOINDICATA/E PERSONA/E HA/HANNO ASSUNTO IL MANDATO A RAPPRESENTARE IL TITOLARE DELLA PRESENTE DOMANDA INNANZI ALL'UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI CON L'INCARICO DI EFFETTUARE TUTTI GLI ATTI AD ESSA CONNESSI (DPR 20.10.1998 N. 403).

NUMERO ISCRIZIONE ALBO COGNOME E NOME;	I1	1009B GIARONI PAOLA
DENOMINAZIONE STUDIO	I2	LAMBERTI SPA
INDIRIZZO	I3	VIA PIAVE 18
CAP/LOCALITÀ/PROVINCIA	I4	21041 ALBIZZATE (VARESE)
L. ANNOTAZIONI SPECIALI	L1	DICHIARAZIONE SOSTITUTIVA DI CERTIFICAZIONE ALLEGATA

## M. DOCUMENTAZIONE ALLEGATA O CON RISERVA DI PRESENTAZIONE

Tipo Documento	N. ES. ALL.	N. ES. RIS.	N. PAG. PER ESEMPLARE
PROSPETTO A, DESCRIZ., RIVENDICAZ. (OBBLIGATORI 2 ESEMPLARI)	2		34
DISEGNI (OBBLIGATORI SE CITATI IN DESCRIZIONE, 2 ESEMPLARI)			
DESIGNAZIONE D'INVENTORE			
DOCUMENTI DI PRIORITÀ CON TRADUZIONE IN ITALIANO			
AUTORIZZAZIONE O ATTO DI CESSIONE			
	(SI/NO)		
LETTERA D'INCARICO	NO		
PROCURA GENERALE	NO		
RIFERIMENTO A PROCURA GENERALE	NO		
	(LIRE/EURO)		
ATTESTATI DI VERSAMENTO	EURO	DUECENTONOVANTUNO/80	
FOGLIO AGGIUNTIVO PER I SEGUENTI PARAGRAFI (BARRARE I PRESCELTI) DEL PRESENTE ATTO SI CHIEDE COPIA AUTENTICA? (SI/NO)	A	D	F
SI CONCEDE ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO? (SI/NO)	SI		
	NO		
DATA DI COMPILAZIONE	30/07/2003		
FIRMA DEL/DEI RICHIEDENTE/I	PAOLA GIARONI <i>Paola Giaroni</i>		

## VERBALE DI DEPOSITO

NUMERO DI DOMANDA	VA/2003/A/000028		
C.C.I.A.A. DI	VARESE		COD. 12
IN DATA	07/08/2003	IL/I RICHIEDENTE/I SOPRAINDICATO/I HA/HANNO PRESENTATO A ME	
LA PRESENTE DOMANDA CORREDATA DI N.	00	FOGLI AGGIUNTIVI PER LA CONCESSIONE DEL BREVETTO SOPRARIPORTATO.	
N. ANNOTAZIONI VARIE DELL'UFFICIALE ROGANTE	NESSUNA		
IL DEPOSITANTE PAOLA GIARONI <i>Paola Giaroni</i>			L'UFFICIALE ROGANTE DOTT. G. MORANDI <i>G. Morandi</i>

**PROSPETTO MODULO A**  
**DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE**

NUMERO DI DOMANDA: **VA/2003/A/0028** DATA DI DEPOSITO: **17 AGO. 2003**

**A. RICHIEDENTE/I** COGNOME E NOME O DENOMINAZIONE, RESIDENZA O STATO

LAMBERTI SpA  
VIA PIAVE 18 - 21041 ALBIZZATE (VA)

**C. TITOLO**

SISTEMI FOTOPOLIMERIZZABILI TRASPARENTI PER LA PREPARAZIONE DI RIVESTIMENTI AD ELEVATO SPESSORE

SEZIONE

CLASSE

SOTTOCLASSE

GRUPPO

SOTTOGRUPPO

**E. CLASSE PROPOSTA**

C

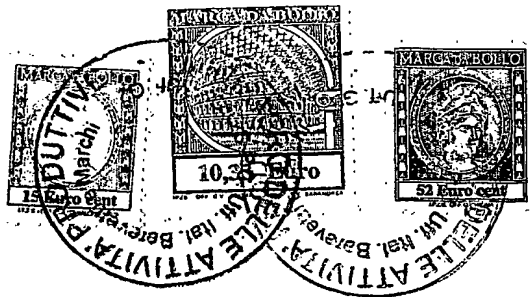
08

G

**O. RIASSUNTO**

La presente invenzione riguarda sistemi fotopolimerizzabili trasparenti utili per la realizzazione di rivestimenti ad elevato spessore, un procedimento per la loro applicazione e le superfici solide rivestite con essi.

**P. DISEGNO PRINCIPALE**



FIRMA DEL/DEI  
RICHIEDENTE/I

PAOLA GIARONI

*paola giaroni*

7 AGO. 2003

Descrizione dell'invenzione industriale dal titolo:

SISTEMI FOTOPOLIMERIZZABILI TRASPARENTI PER LA  
PREPARAZIONE DI RIVESTIMENTI AD ELEVATO SPESSORE

Titolare: LAMBERTI SpA - Albizzate (VA)

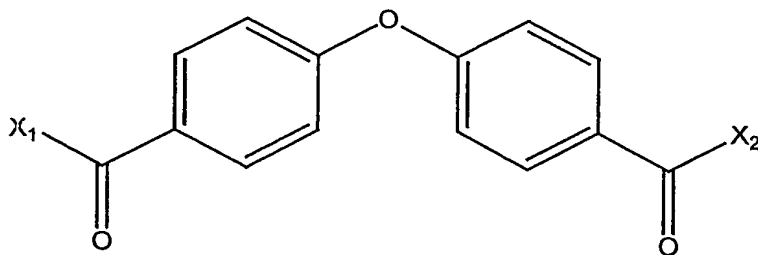
5 Depositata il 7 AGO. 2003 con il N° VA/ 2003 /A/ 0 0 28

CAMPO DELL'INVENZIONE

Questa invenzione è relativa a sistemi fotopolimerizzabili trasparenti utili per la realizzazione di rivestimenti ad elevato  
10 spessore, a un procedimento per la loro applicazione e alle  
superficie solide rivestite con essi.

Con l'espressione "rivestimento ad elevato spessore"  
intendiamo un rivestimento solido avente spessore maggiore di  
10 micron.

15 In particolare i sistemi fotopolimerizzabili trasparenti  
dell'invenzione comprendono fotoiniziatori bifunzionali aventi  
formula I:

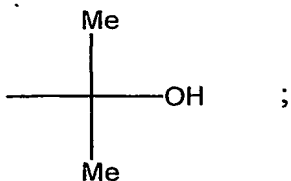


I

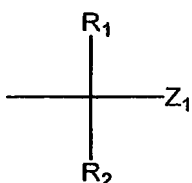
20 in cui X<sub>1</sub> e X<sub>2</sub> sono diversi;

pg

$X_1$  è il gruppo



$X_2$  è un gruppo



- in cui  $R_1$  e  $R_2$ , l'uno indipendentemente dall'altro, sono alchile  $C_1$ - $C_6$  lineare o ramificato o ciclico, o, insieme, rappresentano  $C_2$ - $C_6$  alchilene;  $Z_1$  è  $-\text{NR}_3\text{R}_4$  o  $-\text{OH}$ , e  $R_3$  e  $R_4$ , l'uno indipendentemente dall'altro, sono alchile  $C_1$ - $C_6$  lineare o ramificato o ciclico o  $C_2$ - $C_6$  ossalchilene.

#### STATO DELL'ARTE.

- 10 I noti sistemi fotopolimerizzabili contengono fotoiniziatori che possiedono nella molecola un gruppo funzionale che, per eccitazione elettromagnetica, in genere radiazione UV, è in grado di generare radicali.

- Questi composti sono descritti ad esempio in US 3,715,293,  
15 DE 2722264, EP 161463, EP 3002, EP 88050, EP 284561, EP 192967, EP 850253 e sono usati comunemente nella polimerizzazione di sistemi etilenici insaturi.

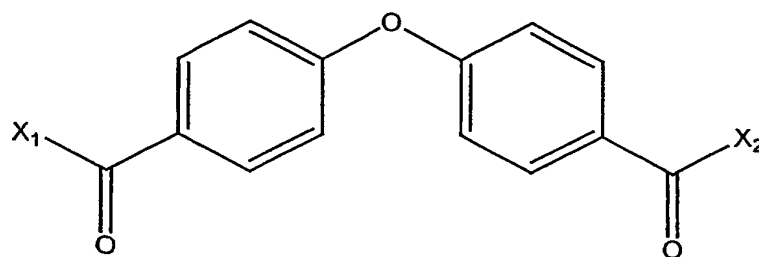
Per ottenere una buona polimerizzazione, sia in superficie che negli strati profondi del rivestimento, è pratica comune associare nella formulazione più fotoiniziatori.

Nel nostro precedente brevetto US 6,492,514 abbiamo descritto composti contenenti nella stessa molecola due gruppi funzionali attivi diversi tra loro, entrambi in grado di generare radicali attraverso un processo fotochimico e che dimostrano elevata attività come fotoiniziatori.

Queste molecole possono generare sinergie sorprendenti rispetto all'uso associato di due fotoiniziatori contenenti ciascuno solo uno dei suddetti gruppi funzionali.

#### SOMMARIO DELL'INVENZIONE.

Abbiamo ora trovato che, tra i composti del nostro precedente brevetto, US 6,492,514, i composti aventi formula I



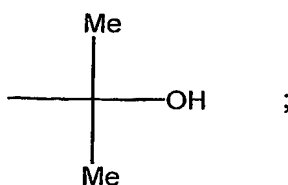
15

I

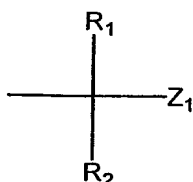
in cui  $X_1$  e  $X_2$  sono diversi;

$X_1$  è il gruppo

pg



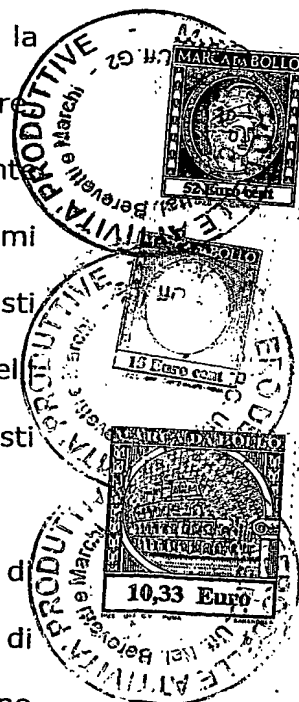
$X_2$  è un gruppo



dove  $R_1$  e  $R_2$ , l'uno indipendentemente dall'altro, sono alchile  $C_1$ - $C_6$  lineare o ramificato o ciclico, o, insieme, rappresentano  $C_2$ - $C_6$  alchilene;  $Z_1$  è  $-\text{NR}_3\text{R}_4$  o  $-\text{OH}$ , e  $R_3$  e  $R_4$ , l'uno indipendentemente dall'altro, sono alchile  $C_1$ - $C_6$  lineare o ramificato o ciclico o  $C_2$ - $C_6$  ossalchilene,

in sistemi fotopolimerizzabili trasparenti utili per la realizzazione di rivestimenti ad elevato spessore sorprendentemente, possiedono una reattività particolarmente elevata e una migliorata solubilità nei formulati; i sistemi fotopolimerizzabili trasparenti che comprendono detti composti reticolano meglio e più velocemente che non quelli comprendenti, come fotoiniziatori, gli analoghi composti derivanti dal difenilsolfuro.

I sistemi trasparenti comprendenti i composti bifunzionali di formula I sono particolarmente adatti per la preparazione di rivestimenti ad elevato spessore, preferibilmente aventi uno

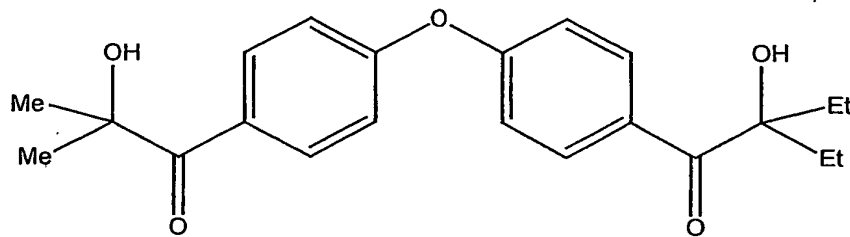




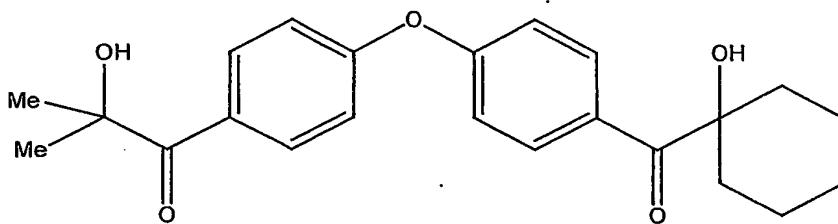
spessore compreso tra 10 e 100 micron, e sono un oggetto fondamentale della presente invenzione.

In particolare, i sistemi fotopolimerizzabili trasparenti preferiti della presente invenzione comprendono come fotoiniziatore

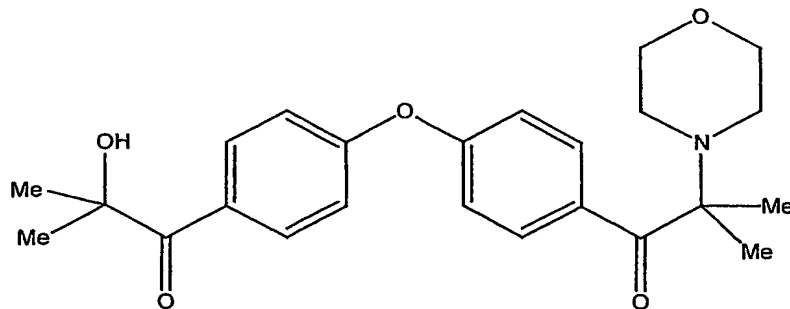
5 almeno uno dei composti di formula Ia, Ib o Ic:



Ia



Ib



Ic

hg

E' un ulteriore oggetto della presente invenzione un procedimento per la realizzazione di rivestimenti trasparenti ad alto spessore per superfici metalliche, di legno o plastica, in cui il sistema fotopolimerizzabile trasparente contenente oligomeri  
5 e/o monomeri reattivi etilenicamente insaturi e almeno un fotoiniziatore bifunzionale di formula I, preferibilmente di formula Ia, Ib o Ic, è applicato per ottenere, dopo la polimerizzazione, un rivestimento avente uno spessore maggiore di 10 micron, preferibilmente uno spessore di 10-100  
10 micron, a quindi fotopolimerizzato con una sorgente luminosa avente bande di emissione nella regione dell'UV-visibile e fino a 400 nm.

Per "sistema fotopolimerizzabile trasparente" o "formulazione fotopolimerizzabile trasparente" si intende nel presente testo  
15 una miscela di monomeri e oligomeri reattivi, almeno un fotoiniziatore, fillers, disperdenti e altri additivi di uso generale, privo di pigmenti, sostanze coloranti e/o opacizzanti, e solidi dispersi.

Il termine "fotopolimerizzazione" è inteso in senso ampio e  
20 comprende, per esempio, anche l'ulteriore polimerizzazione o reticolazione di materiale polimerico, per esempio prepolimeri, l'omopolimerizzazione e la copolimerizzazione di semplici monomeri e la combinazione di questi tipi di reazioni.

hg

I monomeri utilizzabili nel sistema descritto comprendono, per esempio: acrilonitrile, acrilammide e suoi derivati, vinil eteri, N-vinilpirrrolidone, allil eteri mono e polifunzionali come per esempio il trimetilolpropanodiallil etere, stireni e alfa-metilstireni, gli esteri dell'acido acrilico e metacrilico con alcoli alifatici, con glicoli, con composti poliossidrilati come per esempio pentaeritritolo, trimetilolpropano o amminoalcoli, gli esteri dell'alcol vinilico con acidi alifatici o acrilici, derivati degli acidi fumarico e maleico.

10 Gli oligomeri utilizzabili per la presente invenzione comprendono per esempio poliesteri, poliacrilati, poliuretani, resine epossidiche, polieteri con funzionalità acriliche, maleiche o fumariche.

I composti di formula I della presente invenzione agiscono  
15 come fotoiniziatori e possono essere usati da soli o in combinazione con altri fotoiniziatori come per esempio il benzofenone e suoi derivati (come metilbenzofenone, trimetilbenzofenone), acetofenone e suoi derivativi, per esempio  $\alpha$ -idrossiacetofenoni,  $\alpha$ -aminoacetofenoni,  
20 chetosolfoni (come 1-[4-(4-benzoil-fenilsulfanil)-fenil]-2-metil-2-(toluene-4-sulfonil)-propan-1-one),  $\alpha$ -idrossicicloalchil fenil chetoni, dialcossiacetofenone, (come oligo- [2-idrossi-2-metil-1-[4-(1-metilvinil)fenil]-propanone], 2-idrossi-2-metil-1-fenil-propanone, 2-idrossi-1-[4-(2-idrossi-etossi)-fenil]-2-

hg

metil-propan-1-one, 2-dimetilamino-2-(4-metilbenzil)-1-(4-morfolin-4-il-fenil)-butan-1-one, 2-benzil-2-dimetilamino-1-(3,4-dimetossi-fenil)-butan-1-one, 2-benzil-2-dimetilamino-1-(4-morfolin-4-il-fenil)-butan-1-one, 2-metil-1-(4-metilsulfanil-fenil)-2-morfolin-4-il-propan-1-one, 1-[2,3-diidro-1-[4-(2-idrossi-2-metil-1-ossopropil)fenil]-1,3,3-trimetil-1H-inden-5-il]-2-idrossi-2-metil-1-propanone, 1-[2,3-diidro-3-[4-(2-idrossi-2-metil-1-ossopropil)fenil]-1,1,3-trimetil-1H-inden-5-il]-2-idrossi-2-metil-1-propanone, 4,3'-bis( $\alpha,\alpha$ -idrossi-isobutirril)-difenilmetano, 4,4'-bis( $\alpha,\alpha$ -idrossi-isobutirril)-difenilmetano, eteri di benzoino, benzil chetali (come benzil dimetil chetale), fenilgliossalato e suoi derivati (come fenilgliossilato di metile, estere etilico dell'acido 2-(2-osso-2-fenil-acetossi-etossietil)ossifenilacetico), monoacilfosfine ossidi, come (2,4,6-trimetilbenzoil)-difenil-fosfina ossido o l'estere etilico dell'acido fenil-(2,4,6-trimetilbenzoil)-fosfinico, bisacilfosfine ossidi, (come bis (2,6-dimetossibenzoil)-(2,4,4-trimetil-pent-1-il)fosfina ossido, bis(2,4,6-trimetilbenzoil)-fenil-fosfina ossido, bis(2,4,6-trimetylbenzoyl)-(2,4-dipentossifenil)fosfina ossido), trisacilfosfine ossidi, alogenometiltriazine, composti di ferrocene o titanoceni, fotoiniziatori contenenti il gruppo borato o O-acilossimico, sali di solfonio, fosfonio o iodonio aromatici.

Particolarmente vantaggioso si è rilevato l'utilizzo della combinazione di composti di formula I con ammine terziarie,



hg

7 AGO. 2003

quali la trietilammina, la N-metildietanolammina, gli esteri dell'acido p-dimetilammino benzoico, che aumentano la velocità di reticolazione riducendo l'effetto inibente dell'ossigeno.

- 5 Oltre ai composti di formula I molti componenti possono essere inclusi nel sistema fotopolimerizzabile dell'invenzione, per esempio stabilizzanti termici, sensibilizzanti, stabilizzanti di fotoossidazione come le ammine stericamente ingombrate, antiossidanti, agenti di esclusione dell'ossigeno, generatori
- 10 termici di radicali come perossidi organici ed inorganici, peresteri, idroperossidi, benzopinacoli, azoderivati come azoisobutirronitrile, composti metallici come sali di cobalto(II), manganese, antischiuma, fillers, fibre di vetro e di carbonio, agenti tissotropici.
- 15 Altri componenti possono essere polimeri non fotopolimerizzabili presenti come sostanze chimicamente inerti, come per esempio nitrocellulosa, esteri poliacrilici, poliolefine etc., oppure polimeri reticolabili con altri sistemi, tipo perossidi e ossigeno atmosferico o per catalisi acida o per attivazione
- 20 termica, come per esempio poliisocianati, urea, melamina o resine epossidiche.

Occorre sottolineare particolarmente l'utilizzo dei sistemi fotopolimerizzabili dell'invenzione per il rivestimento di substrati solidi, per esempio di legno, carta, cartone, plastica o

hg

metalli, con uno strato trasparente di rivestimento ad elevato spessore; i substrati solidi ricoperti da un rivestimento trasparente avente spessore compreso tra 10 e 100 microns ottenuto per fotopolimerizzazione di un sistema  
5 fotopolimerizzabile comprendente almeno uno dei composti di formula I, e preferibilmente almeno uno dei composti Ia, Ib o Ic sono un ulteriore oggetto dell'invenzione.

I composti di formula I sono generalmente utilizzati nel sistema fotopolimerizzabile in una quantità compresa tra 0,01 e 20% in  
10 peso, preferibilmente tra 0,5 e 5% in peso, sul totale del sistema fotopolimerizzabile che li comprende e sono con il sistema stesso assai compatibili impartendo ad esso elevata reattività fotochimica e stabilità alla luce.

I composti di formula I, e particolarmente i composti Ia, Ib e  
15 Ic, hanno dimostrato una eccellente solubilità nei più comuni sistemi fotopolimerizzabili trasparenti.

I composti di formula I agiscono come efficienti fotoiniziatori anche in sistemi fotopolimerizzabili non trasparenti, e sono utili  
ad esempio anche per la preparazione di inchiostri  
20 fotoreticolabili.

Esempi di sorgenti di luce utili per la fotopolimerizzazione delle formulazioni fotopolimerizzabili dell'invenzione sono le lampade a mercurio o superattiniche o a eccimeri, con bande di emissione nella regione dell'UV-visibile e fino a 400 nm.

hg

Tra le possibili sorgenti di luce utilizzabili sono incluse anche la luce solare e altre sorgenti artificiali che emettono radiazione elettromagnetica con lunghezza d'onda da 180 nm fino alla zona dell'IR.

- 5 Per la sintesi dei fotoiniziatori di formula I è possibile utilizzare vari metodi descritti nella letteratura scientifica e brevettuale e ben noti a persona esperta in materia.

Si riportano qui di seguito esempi di preparazione di composti di formula I e delle formulazioni fotopolimerizzabili trasparenti  
10 dell'invenzione, a titolo illustrativo, ma non limitativo.

#### ESEMPIO 1

Sintesi di

2-etil-2-idrossi-1-{4-[4-(2-idrossi-2-metil-propionil)-fenossi]-fenil}-butan-1-one, composto di formula Ia.

- 15 1) Preparazione di  
2-Bromo-1-{4-[4-(2-bromo-2-metil-propionil)-fenossi]-fenil}-  
2-etil-butan-1-one.

Ad una soluzione di 10 g (58,75 mmol) di difeniletere e 15,4 g di 2-bromo-2-etilbutirrilbromuro al 98,4 % (58,75 mmol) in  
20 100 ml di diclorometano vengono aggiunte a porzioni, sotto agitazione, in 30', ad una temperatura compresa tra -10 e -12 °C, 7,83g (58,75 mmol) di AlCl<sub>3</sub>.

Dopo 15' dal termine dell'aggiunta vengono aggiunti 15,24 g (64,62 mmol) di α-bromoisobutirrilbromuro al 97,5 % e quindi,

hg

7 AGO. 2003

sempre mantenendo la temperatura tra  $-10$  e  $-12$  °C, 8,61 g di  $\text{AlCl}_3$ . Al termine dell'aggiunta si mantiene sotto agitazione per 1 h a tale temperatura e si versa in 400 ml di acqua e ghiaccio acidificata con 8 ml di HCl conc. La fase organica viene separata, lavata con salamoia, anidrificata su sodio solfato, ed evaporata sotto vuoto.

Vengono ottenuti 29,15 g di prodotto sotto forma di olio.

NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  (ppm)): 8.25, m, 2H; 8.15, m, 2H; 7.05, m, 4H; 2.3, m, 4H; 2.05, s, 6H; 0.95, t, 6H.

2) Preparazione di

2-etil-2-idrossi-1-{4-[4-(2-idrossi-2-metil-propionil)-fenossi]-fenil}-butan-1-one.

Ad una soluzione di 29,15 g (0,0587 mol) di 2-Bromo-1-{4-[4-(2-bromo-2-metil-propionil)-fenossi]-fenil}-2-etil-butan-1-one

sciolto in 60 ml di diclorometano, vengono aggiunte 16,88 g (0,211 mol) di NaOH al 50% e 291,5 mg di BTEAC al 50 %. La reazione viene portata a riflusso per 3h, aggiungendo ogni 30 minuti 291,5 mg di BTEAC, quindi viene diluita con acqua e diclorometano.

Le fasi vengono separate e la fase organica lavata con salamoia e separata, anidrificata su sodio solfato, filtrata ed evaporata sotto vuoto.

Vengono ottenuti 20,2 g di prodotto sotto forma di olio denso.





mg

E 7 060. 2003

NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  (ppm)): 8.13, d, 2H; 8.07, d, 2H; 7.1, m, 4H; 4.35, s, 1H; 3.97, s, 1H; 1.9-2.15, m, 4H; 1.65, s, 6H; 0.8, t, 6H.

## ESEMPIO 2

## 5 Sintesi di

2-idrossi-1-{4-[4-(1-idrossi-cicloesancarboneil)-fenossi]-fenil}-  
2-metil-propan-1-one, composto di formula Ib.

## 1) Preparazione di

2-bromo-1-[4-(4-cicloesancarboneil)-fenossi]-fenil]-2-metil-

10 propan-1-one.

Ad una soluzione di 1,103 g (6,48 mmoli) di bifeniletere e 969 mg (6,48 mmol) di cicloesancarboneilcloruro al 98 % in 10 ml di diclorometano vengono aggiunti in un'unica porzione, tra 0 e 5°C, 907 mg di  $\text{AlCl}_3$ . Dopo circa 30' vengono aggiunti 1,68 g (15 7,13 mmol) di  $\alpha$ -bromoisobutirrilbromuro e sempre ad una temperatura compresa tra 0-5°C, 950 mg (7,13 mmol) di  $\text{AlCl}_3$ .

Dopo circa 1h viene fatta una seconda aggiunta di 168 mg di  $\alpha$ -bromoisobutirrilbromuro e 95 mg di  $\text{AlCl}_3$ . Dopo 30' si versa 20 la reazione in una soluzione di acqua contenente 1 % di HCl concentrato, si separa la fase organica, si lava con una soluzione di NaCl e con una soluzione di  $\text{NaHCO}_3$  al 5 %. Si anidrifca su solfato di sodio, si filtra e si evapora. Vengono ottenuti 2,8 g di prodotto che si presenta come olio giallo.

fy

NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$  (ppm)): 8.25, d, 2H; 7.97, d, 2H;  
 7.07, m, 4H; 3.25, m, 1H; 2.05, m, 6H; da 1.2 a 1.95, m, 10H

2) Preparazione di

2-Bromo-1-{4-[4-(1-bromo-cicloesanecarbonil)-fenossi]-fenil}-

5 2-metil-propan-1-one.

Ad una soluzione di 2,7 g (6,29 mmol) di 2-Bromo-1-[4-(4-cicloesancarbonil-fenossi)-fenil]-2-metil-propan-1-one sciolto in 60 ml di diclorometano viene aggiunta una goccia di HBr 48 % e, gocciolati in 15' 0,322 ml (6,29 mmol) di bromo, sciolti in 5  
 10 ml di diclorometano. Dopo 3 h si lava con acqua e con una soluzione di sodio metabisolfito. Si separa la fase organica, si anidrifica su sodio solfato, si filtra e si evapora sotto vuoto.

Vengono ottenuti 3,2 g di prodotto che si presenta come un olio giallastro.

15 NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$  (ppm)): 8.25, d, 2H; 8.15, d, 2H;  
 7.1, m, 4H; 2.07, s, 6H; da 1.3 a 2.45, m, 10H

3) Preparazione di

2-idrossi-1-{4-[4-(1-idrossi-cicloesancarbonil)-fenossi]-fenil}-  
 2-metil-propan-1-one.

20 Ad una soluzione di 3,2 g (6,29 mmol) di 2-bromo-1-{4-[4-(1-bromo-cicloesanecarbonil)-fenossi]-fenil}-2-metil-propan-1-one in 10 ml di diclorometano vengono aggiunti 1,83 g (22,86 mmol) di NaOH al 50 % e 32 mg di BTEAC.

hg

La miscela viene scaldata sotto agitazione distillando il cloruro di metilene fino a che la temperatura interna non raggiunge i 50 °C; quindi si porta a riflusso per 1 ora, aggiungendo ogni 20' 32 mg di BTEAC. La soluzione viene quindi raffreddata, 5 vengono aggiunti diclorometano ed acqua, le fasi vengono separate. La fase organica viene lavata con una soluzione di NaCl, seccata su solfato di sodio, filtrata ed evaporata sotto vuoto.

Vengono ottenuti 2,3 g di prodotto oleoso che cristallizza 10 spontaneamente. Il solido ottenuto viene ripreso con etere di petrolio, sgranato e filtrato.

Vengono ottenuti 2 g di prodotto sotto forma di un solido biancastro che mostra una solubilità in TPGDA maggiore del 20%.

15 NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ (ppm)): 8.15, d, 2H; 8.07, d, 2H; 7.07, m, 4H, Da 2.10 a 1.25, m, 10H; 1.65, s, 6H

### ESEMPIO 3

#### Sintesi di

2-idrossi-2-metil-1-{4-[4-(2-metil-2-morfolin-4-il-propionil)- 20 fenossi]-fenil}-propan-1-one, composto di formula Ic.

#### 1) Preparazione di

2-Bromo-2-metil-1-(4-fenossi-fenil)-propan-1-one.

Ad una soluzione di 10 g (0.0587 mol) di difeniletere e 7,44 ml (0,0587 mol) di α-bromoisobutirrilbromuro al 97,5 % in 100 ml

hg

7 AGO. 2003

di diclorometano vengono aggiunti in circa 30', mantenendo la temperatura tra 0 e 5°C, 7,82 g di  $\text{AlCl}_3$ . Dopo 30' dal termine dell'aggiunta la reazione viene spenta in 200 ml di acqua e ghiaccio e 4 ml di HCl concentrato. Si separa la fase organica, si lava con acqua, si anidrifica su sodio solfato e si porta a secco ottenendo 18,7 g di olio, che viene utilizzato tal quale nella reazione successiva.

## 2) Preparazione di

2-metossi-3,3-dimetil-2-(4-fenossi-fenil)-ossirano.

17,6 g (0,0551 mol) di 2-Bromo-2-metil-1-(4-fenossi-fenil)-propan-1-one vengono sciolti in 170 ml di metanolo. Vengono aggiunti a temperatura ambiente 11 ml di una soluzione di sodio metilato al 30% in metanolo. Dopo circa 15' si evapora il solvente e si utilizza il prodotto tal quale nella reazione successiva.

## 3) Preparazione di

2-metil-2-morfolin-4-il-1-(4-fenossi-fenil)-propan-1-one.

14,89 g (0,0551 mol) di 2-metossi-3,3-dimetil-2-(4-fenossi-fenil)-ossirano vengono sciolti in 150 ml di acetonitrile anidro.

Si aggiungono sotto agitazione 58,62 g di litio perclorato anidro (0,551 mol) e 48 g di morfolina (0,551 mol). Si porta a leggero riflusso per 4 ore, quindi si evapora il solvente. Il residuo viene ripreso con acqua, estratto con diclorometano e l'estratto viene lavato tre volte con acqua, anidrificato su sodio solfato.



fig

57 060. 2003

evaporato. Il prodotto viene ripreso con una soluzione di HCl 5 % e la fase acquosa estratta con 50 ml di etere etilico quindi alcalinizzata con NaOH 10 % ed estratta con diclorometano. La fase organica, dopo lavaggio con acqua e anidrifcazione su sodio solfato viene evaporata. Vengono ottenuti 12 g di olio giallastro che viene utilizzato tal quale nella reazione successiva.

NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  (ppm)): 8.6, d, 2H; 7.4, m, 2H; 7.24, m, 1H; 7.1, d, 2H; 6.95, d, 2H; 3.7, m, 4H; 2.6, m, 4H; 1.35, s, 6H,

#### 4) Preparazione di

1-{4-[4-(2-Bromo-2-metil-propionil)-fenossi]-fenil}-2-metil-2-morfolin-4-il-propan-1-one.

Ad una soluzione di 12 g (0,0369 mol) di 2-metil-2-morfolin-4-il-1-(4-fenossi-fenil)-propan-1-one

e 9,57 g di (0,0406 mol) di  $\alpha$ -bromoisobutirrilbromuro al 97,5 % in 240 ml di diclorometano, vengono aggiunti a porzioni e sotto agitazione, mantenendo la temperatura tra 0 e 5°C, 21,59 (0,162 mol) di  $\text{AlCl}_3$ . Al termine dell'aggiunta si lascia salire la temperatura a 25°C quindi dopo 2,5 h si versa la reazione in 500 ml di acqua e ghiaccio. Si separa la fase organica e si lava con acqua e con NaOH 5 %. Si anidrifca su sodio solfato, si filtra e si evapora. Vengono ottenuti 17,5 g di prodotto che si presenta come olio rossastro.

fig

7 AGO. 2003

NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  (ppm)): 8.6, d, 2H; 8.25, d, 2H; 7.07, m, 4H; 3.7, m, 4H; 2.07, m, 4H; 2.05, s, 6H; 1.26, s, 6H

5) Preparazione di

1-{4-[4-(2-idrossi-2-metil-propionil)-fenossi]-fenil}-2-metil-2-morfolin-4-il-propan-1-one.

Ad una soluzione di 17,5 g (0,0369 mol) di 1-{4-[4-(2-Bromo-2-metil-propionil)-fenossi]-fenil}-2-metil-2-morfolin-4-il-propan-1-one in 35 ml di diclorometano vengono aggiunti 5,31 g (0.0664 mol) di NaOH al 50% e 175 mg di BTEAC (titolo 50 %). La reazione viene portata a riflusso per 3 ore, aggiungendo 175 mg di BTEAC ogni ora. Si diluisce quindi con 20 ml di diclorometano e 20 ml di acqua. La fase organica viene separata, lavata con salamoia, e anidrificata su sodio solfato, filtrata ed evaporata sotto vuoto.

Vengono ottenuti 14,7 g di prodotto sotto forma di olio denso.

NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  (ppm)): 8.65, d, 2H; 8.13, d, 2H; 7.05, m, 4H; 4.03, s, 1H; 3.68, m, 4H; 2.57, m, 4H; 2.55, s, 6H; 1.35, s, 6H.

ESEMPIO 4 (comparativo)

Sintesi di:

1-{4-[4-(2-idrossi-2-metil-propionil)-fenilsulfanil]-fenil}-2-metil-2-morfolin-4-il-propan-1-one (composto II).

1) Preparazione di

2-Bromo-2-metil-1-(4-fenilsulfanil-fenil)-propan-1-one.

fg

- Ad una soluzione di 10 g (0,0526 mol) di difenilsolfuro e 6,67 ml (0,0526 mol) di  $\alpha$ -bromoisobutirrilbromuro al 97,5 % in 100 ml di diclorometano vengono aggiunti in circa 30', mantenendo la temperatura tra 0 e 5°C, 7,01 g (0,0526 mol) di  $AlCl_3$ . Dopo
- 5 30' dal termine dell'aggiunta la reazione viene versata in una miscela di 200 ml di acqua e ghiaccio e 4 ml di HCl concentrato. Si separa la fase organica, si lava con acqua, si anidrifica su sodio solfato e si porta a secco ottenendo 17,05 g di olio, che viene utilizzato tal quale nella reazione successiva.
- 10 NMR (300 MHz,  $CDCl_3$ ,  $\delta$  (ppm)): 8.1, d, 2H; 7.52, m, 2H; 7.4, m, 3H; 7.15, d, 2H; 2.05, s, 6H

## 2) Preparazione di

2-metossi-3,3-dimetil-2-(4-fenilsulfanil-fenil)-ossirano.

- 3 g (0,0551 mol) di 2-Bromo-2-metil-1-(4-fenilsulfanil-fenil)-
- 15 propan-1-one vengono sciolti in 30 ml di metanolo. Vengono aggiunti a temperatura ambiente 1,79 ml di una soluzione di sodio metilato al 30% in metanolo. Dopo circa 15' si porta a secco e si utilizza il prodotto tal quale nella reazione successiva.

## 20 4) Preparazione di

2-metil-2-morfolin-4-il-1-(4-fenilsulfanil-fenil)-propan-1-one.

2,56 g (8,94 mmol) di 2-metossi-3,3-dimetil-2-(4-fenilsulfanil-fenil)-ossirano vengono sciolti in 30 ml di acetonitrile anidro. Si aggiungono sotto agitazione 9,51 g di litio perclorato anidro

hg

(89,4 mmol) e 7,79 g di morfolina (89,4 mmol). Si porta a leggero riflusso per 4 ore, quindi si evapora il solvente. Il residuo viene ripreso con acqua, estratto con diclorometano e l'estratto viene lavato tre volte con acqua, anidrificato su sodio solfato ed evaporato. Il grezzo viene purificato tramite cromatografia Flash utilizzando come eluente diclorometano. Vengono ottenuti 2,53 g di olio giallastro che viene utilizzato tale quale nella reazione successiva.

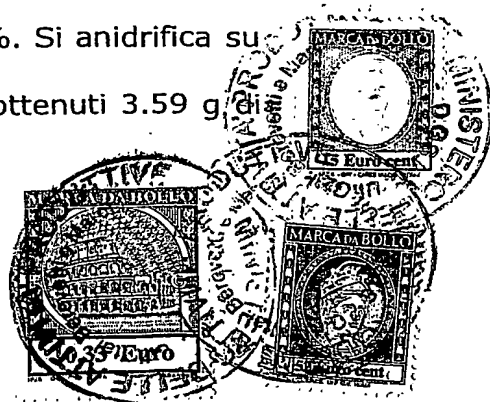
NMR (300 MHz,  $\delta$  (ppm)): 8.4, d, 2H; 7.53, m, 2H; 7.45, m, 1H; 7.15, d, 2H; 3.65, m, 4H; 2.55, m, 4H, 1.30, s, 6H

#### 5) Preparazione di

1-{4-[4-(2-Bromo-2-metil-propionil)-fenilsulfanil]-fenil}-2-metil-2-morfolin-4-il-propan-1-one.

Ad una soluzione di 2,5 g (7,32 mmol) di 2-metil-2-morfolin-4-il-1-(4-fenilsulfanil-fenil)-propan-1-one

e 1,81 g di (7,69 mmol) di  $\alpha$ -bromoisobutirrilbromuro al 97,5 % in 50 ml di diclorometano, vengono aggiunti a porzioni e sotto agitazione, mantenendo la temperatura tra 0 e 5°C, 4.30 (32,20 mol) di  $AlCl_3$ . Al termine dell'aggiunta si lascia salire la temperatura a 25°C quindi dopo 2,5 h si versa la reazione in 200 ml di acqua e ghiaccio. Si separa la fase organica e si lava con acqua e con NaOH 5 %. Si anidrifica su sodio solfato, si filtra e si evapora. Vengono ottenuti 3.59 g prodotto che si presenta come olio rossastro.





lg

7 AGO. 2003

NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  (ppm)): 8.55, d, 2H; 8.25, d, 2H; 7.4, m, 4H; 3.7, m, 4H; 2.51, m, 4H; 2.05, s, 6H; 1.35, s, 6H

5) Preparazione di

1-{4-[4-(2-idrossi-2-metil-propionil)-fenilsulfanil]-fenil}-2-

5 metil-2-morfolin-4-il-propan-1-one.

Ad una soluzione di 3,59 g (7,32 mmol) di 1-{4-[4-(2-Bromo-2-metil-propionil)-fenilsulfanil]-fenil}-2-metil-2-morfolin-4-il-propan-1-one in 25 ml di diclorometano vengono aggiunti 1,05 g (13,18 mmol) di NaOH al 50% e 35,9 mg di BTEAC (titolo 50 %). La reazione viene portata a riflusso per 3 ore, aggiungendo 35,9 mg di BTEAC ogni ora. Si diluisce quindi con 15 ml di diclorometano e 15 ml di acqua. La fase organica viene separata, lavata con salamoia, e anidrificata su sodio solfato, filtrata ed evaporata sotto vuoto.

15 Vengono ottenuti 2,93 g di prodotto II, sotto forma di olio.

NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  (ppm)): 8.65, d, 2H; 8.00, d, 2H; 7.4, m, 4H; 3.95, sb, 1H; 3.68, m, 4H; 2.57, m, 4H; 1.65, s, 6H; 1.30, s, 6H.

ESEMPIO 5 (comparativo)

20 Sintesi di

2-Idrossi-1-{4-[4-(1-idrossi-cicloesancarbonil)-fenilsulfanil]-fenil}-2-metil-propan-1-one (composto III).

1) Preparazione di

7 AGO. 2003

lg.

2-Bromo-1-[4-(4-cicloesancarbonil-fenilsulfanil)-fenil]-2-metil-propan-1-one.

Ad una soluzione di 5 g (26,84 mmoli) di difenilsolfuro e 4,01 g (26,84 mmol) di cicloesilcarbonilcloruro al 98 % in 50 ml di diclorometano vengono aggiunti in un'unica porzione, tra 0 e 5°C, 3,76 g di  $\text{AlCl}_3$ . Dopo circa 30' vengono aggiunti 6,96 g (29,52 mmol) di  $\alpha$ -bromoisobutirrilbromuro e sempre ad una temperatura compresa tra 0-5°C, 3,93 g (29,52 mmol) di  $\text{AlCl}_3$ .

Dopo circa 1h viene fatta una seconda aggiunta di 696 mg di  $\alpha$ -bromoisobutirrilbromuro e 393 mg di  $\text{AlCl}_3$ . Dopo 30' si versa la reazione in una soluzione di acqua contenente 1 % di HCl concentrato, si separa la fase organica, si lava con una soluzione di NaCl e si anidrifca su solfato di sodio, si filtra e si evapora. Vengono ottenuti 11,95 g di prodotto che si presenta come olio giallo.

NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  (ppm)): 8.15, d, 2H; 7.93, d, 2H; 7.47, d, 2H; 7.35, d, 2H; 3.23, m, 1H; 2.05, s, 6H; da 1.2 a 1.95, m, 10H

2) Preparazione di

2-Bromo-1-{4-[4-(1-bromo-cicloesancarbonil)-fenilsulfanil]-fenil}-2-metil-propan-1-one.

Ad una soluzione di 11,95 g (26,83 mmol) di 2-Bromo-1-[4-(4-cicloesancarbonil-fenilsulfanil)-fenil]-2-metil-propan-1-one

hg

7 AGO. 2003

sciolto in 120 ml di diclorometano viene aggiunta una goccia di  
HBr 48 % e, gocciolati in 15' 1,37 ml (26,83 mmol) di bromo,  
sciolti in 10 ml di diclorometano. Dopo 1 h si lava con acqua e  
con una soluzione di sodio metabisolfito. Si separa la fase  
5 organica, si anidrifica su sodio solfato, si filtra e si evapora  
sotto vuoto.

Vengono ottenuti 14,07 g di prodotto che si presenta come un  
olio giallastro.

NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ (ppm)): 8.12, d, 2H; 8.05, d, 2H; 7.4,  
10 m, 4H; 2.05, s, 6H; da 1.3 a 2.45, m, 10H

### 3) Preparazione di

2-Idrossi-1-{4-[4-(1-idrossi-cicloesancarboneil)-fenilsulfanil]-  
fenil}-2-metil-propan-1-one.

Ad una soluzione di 14,07 g (26,83 mmol) di 2-bromo-1-[4-(4-  
15 cicloesancarboneil-fenilsulfanil)-fenil]-2-metil-propan-1-one in  
30 ml di diclorometano vengono aggiunti 7,73 g (96,59 mmol)  
di NaOH al 50 % e 140,7 mg di BTEAC.

La miscela viene scaldata a riflusso sotto agitazione; quindi si  
porta a riflusso per 1 ora, aggiungendo dopo 30' 140,7 mg di  
20 BTEAC. La soluzione viene quindi raffreddata, vengono aggiunti  
diclorometano ed acqua, le fasi vengono separate. La fase  
organica viene lavata con una soluzione di NaCl, seccata su  
solfato di sodio, filtrata ed evaporata sotto vuoto.

hg

Viene ottenuto un prodotto oleoso che ripreso con benzina solidifica. Si filtra ottenendo 9,2 g di prodotto III, sotto forma di solido biancastro che mostra una solubilità dell'8% ca. in TPGDA.

- 5 NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  (ppm)): 8.05, m, 4H; 7.40, m, 4H; 3.92, s, 1H; 3.15, s, 1H; Da 2.10 a 0,9 m, 10H; 1.60, s, 6H

## ESEMPIO 6

Prove applicative.

- Le sostanze utilizzate per la preparazione dei sistemi  
10 fotopolimerizzabili valutati nelle prove applicative che seguono sono:

Ebecryl 220 ® (uretano acrilato aromatico esafunzionale della UCB (Belgio);

- OTA 480 ® (oligomero trifunzionale acrilato derivato dal  
15 glicerolo, della UCB, Belgio);

HDDA, (1,6-esandioldiacrilato della UCB, Belgio).

Come fotoiniziatori, sono stati utilizzati i seguenti composti:

- 2-etil-2-idrossi-1-{4-[4-(2-idrossi-2-metil-propionil)-fenossi]-fenil}-butan-1-one (Ia);
- 20 – 2-idrossi-1-{4-[4-(1-idrossi-cicloesancarboneil)-fenossi]-fenil}-2-metil-propan-1-one (Ib);
- 2-idrossi-2-metil-1-{4-[4-(2-metil-2-morfolin-4-il-propionil)-fenossi]-fenil}-propan-1-one (Ic);



7 AGO. 2003

- 1-{4-[4-(2-idrossi-2-metil-propionil)-fenilsulfanil]-fenil}-2-metil-2-morfolin-4-il-propan-1-one (II, comparativo);
- 2-Idrossi-1-{4-[4-(1-idrossi-cicloesancarbonil)-fenilsulfanil]-fenil}-2-metil-propan-1-one (III, comparativo)

- 5 Una matrice per i sistemi fotopolimerizzabili da valutare viene preparata miscelando (% in peso):

Ebecryl 220 ® 75%

OTA 480 ® 12.5%

HDDA 12.5%

- 10 Si preparano quindi i sistemi fotopolimerizzabili da valutare; le composizioni di tali sistemi sono riportate in Tabella 1.

Tabella 1

Composizione (% p/p) dei sistemi fotopolimerizzabili.

	A	B	B'	C	C'	S*	S'*	SS*	SS'*
Matrice	96	96	98	96	98	96	98	96	98
Composto Ia	4								
Composto Ib		4	2						
Composto Ic				4	2				
Composto II						4	2		
Composto III								4	2

\*comparativo

15

La valutazione dei sistemi fotoreticolabili è fatta determinando parametri di reattività, reticolazione in profondità, conversione e indice di giallo e bianco.

#### Reattività.

- 20 Il sistema fotopolimerizzabile è depositato con uno spessore di 50 micron utilizzando un bar-coater montato su stendi-film

hy

elettrico su un supporto cartoncino patinato e quindi viene  
irraggiato a una distanza di 26 cm dalla sorgente di luce. Si  
utilizza un fotopolimerizzatore Giardina®, equipaggiato con  
una lampada a vapori di mercurio a media pressione da 80  
5 W/cm di potenza.

Lo spessore dello strato di sistema fotopolimerizzabile dopo  
reticolazione risulta pari a 37 micron (misurato con apparecchio  
Minitest 3000)

La velocità di fotopolimerizzazione, misurata in m/min, è la  
10 massima velocità possibile con la quale si ottiene una perfetta  
reticolazione del sistema ("tack free").

Questa si assume tale quando lo strato reticolato non mostra  
subire danneggiamenti al "thumb twist test".

Si misura anche la massima velocità alla quale non si ha  
15 visibile danneggiamento del sistema fotopolimerizzato dopo  
sfregamento con carta abrasiva (abrasione superficiale).

A parità di effetti ottenuti, maggiore è la velocità della linea,  
maggiore è l'efficienza del sistema.

I risultati ottenuti sono riportati nella Tabella 2.

20

Tabella 2

	A	B	C	S*	SS*
Tack-free (m/min)	23,5	32,3	35,5	18,5	13,0
Abrasione superficiale (m/min)	18,5	24,2	22,0	12,5	11,3

\*comparativo

#### Reticolazione in profondità ("Through-cure")

25 Il sistema fotopolimerizzabile è deposto con uno spessore di  
100 micron un bar-coater montato su stendi-film elettrico su  
un supporto di vetro e quindi viene passato a una distanza di  
26 cm dalla sorgente di luce con una velocità pari a 10 m/min.  
Si utilizza un fotopolimerizzatore Giardina®, equipaggiato con

7 AGO 2003

una lampada a vapori di mercurio a media pressione e 80 W/cm di potenza.

Lo spessore dello strato di sistema fotopolimerizzabile dopo reticolazione risulta pari a 65 micron (misurato con apparecchio

5 Minitest 3000).

Per valutare la reticolazione in profondità si utilizza la norma ISO 1522-1998, che misura la durezza al pendolo e che è indice dell'elasticità del sistema fotoreticolato.

10 Maggiore è la durezza (lungo tempo di oscillazione del pendolo), minore è l'elasticità del rivestimento e maggiore è la reticolazione complessiva, anche in profondità, del rivestimento.

I risultati ottenuti sono riportati nella Tabella 3.

15 Tabella 3

	C	S*
Durezza (in secondi di oscillazione)	160	139

\*comparativo

#### Indice di giallo e di bianco

20 Il sistema fotopolimerizzabile è deposto con uno spessore di 100 micron utilizzando un bar-coater montato su stendi-film elettrico su un supporto cartoncino patinato e quindi viene passato a una distanza di 26 cm dalla sorgente di luce con una velocità di 10 m/min. Si utilizza un fotopolimerizzatore Giardina®, equipaggiato con una lampada a vapori di mercurio

25 a media pressione e 80 W/cm di potenza.

L'indice di giallo e di bianco sono misurati secondo la norma ASTM D 1925-70. Un basso valore di giallo e un alto valore di bianco, indicano una buona stabilità colore del formulato.

30 I risultati ottenuti sono riportati nella Tabella 4.

7 AGO. 2003

Tabella 4

	A	B	C	S*
Indice di giallo	12,6	12,5	13,9	18,0
Indice di bianco	50,4	50,6	47,1	37,3

\*(comparativo)

Conversione percentuale

- 5 Il sistema fotopolimerizzabile è deposto con uno spessore di 12 micron utilizzando un bar-coater montato su stendi-film elettrico su un foglio di polietilene.

Si registra quindi lo spettro IR in trasmittanza e si misura l'area del picco a  $1405\text{ cm}^{-1}$  riferendola a quella del picco a

- 10  $1725\text{ cm}^{-1}$  ( $A_0$ ).

Il sistema fotopolimerizzabile viene quindi irraggiato con un fotopolimerizzatore Fusion, equipaggiato con una lampada a vapori di mercurio a media pressione da  $120\text{ W/cm}$  di potenza, a una velocità pari a  $50\text{ m/min.}$

- 15 Si registra nuovamente lo spettro IR in trasmittanza e si misura l'area del picco a  $1405\text{ cm}^{-1}$  riferendola a quella del picco a  $1725\text{ cm}^{-1}$  (che non varia con la reticolazione) (A).

Il valore di conversione percentuale (%C) viene calcolato con la seguente formula:

20 
$$\%C = 100 - [(A/A_0) \times 100]$$

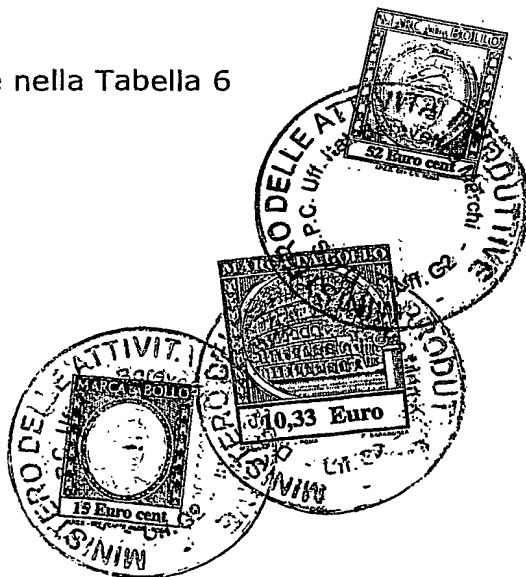
ed è indice della reticolazione complessiva del sistema (sia superficiale che in profondità).

- 25 I risultati sono riportati nella Tabella 5 e nella Tabella 6

Tabella 5

	C'	S'*
% conversione	58	53

\*comparativo





kg

7 AGO. 2003

Tabella 6

	B'	SS'*
% conversione	59	51

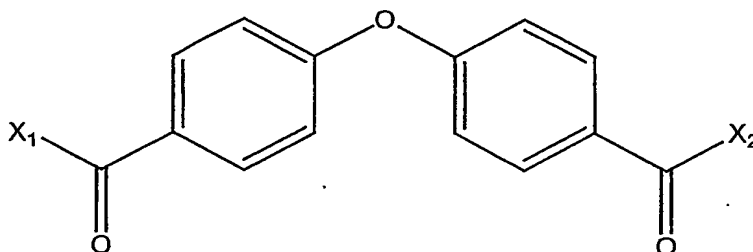
\*comparativo

Come è possibile notare dai dati riportati la presenza dei  
5 fotoiniziatori di formula I, fornisce una elevata reattività ai  
sistemi fotopolimerizzabili testati, una completa reticolazione in  
profondità, un buon indice di giallo e bianco.

7 AGO. 2003

## RIVENDICAZIONI

1. Sistema fotopolimerizzabile trasparente comprendente uno o più fotoiniziatori bifunzionali di formula I:

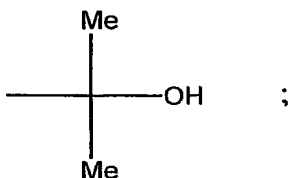


5

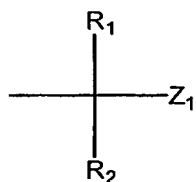
I

in cui  $X_1$  e  $X_2$  sono diversi;

$X_1$  è il gruppo



- 10  $X_2$  è un gruppo

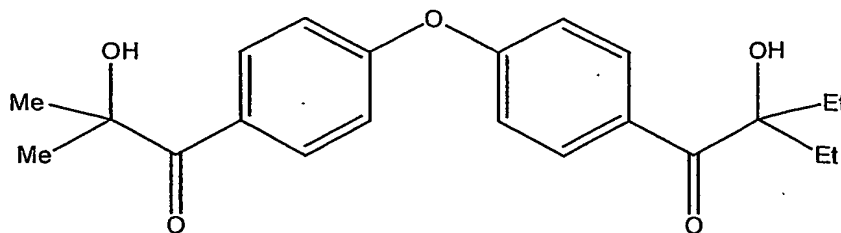


in cui  $R_1$  e  $R_2$ , l'uno indipendentemente dall'altro, sono alchile  $C_1-C_6$  lineare o ramificato o ciclico, o, insieme, rappresentano  $C_2-C_6$  alchilene;  $Z_1$  è  $-NR_3R_4$  o  $-OH$ , e  $R_3$  e  $R_4$ , l'uno indipendentemente dall'altro, sono alchile  $C_1-C_6$  lineare o ramificato o ciclico o  $C_2-C_6$  ossalchilene.

- 15

7 AGO. 2003

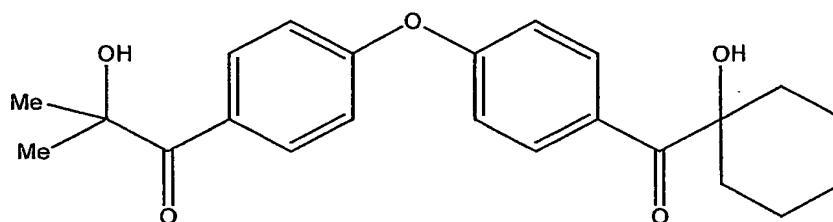
2. Sistema fotopolimerizzabile trasparente secondo la rivendicazione 1., comprendente almeno un fotoiniziatore di formula Ia:



5

Ia

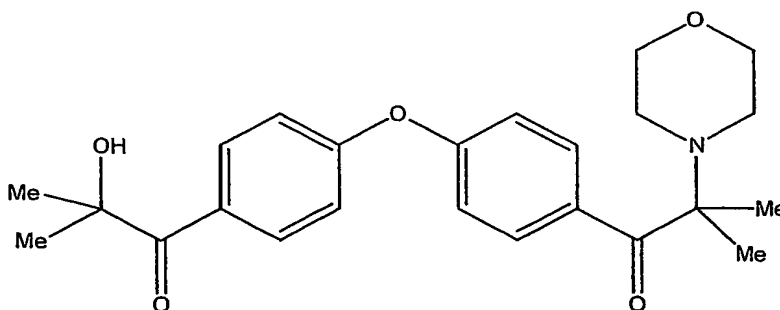
3. Sistema fotopolimerizzabile trasparente secondo la rivendicazione 1., comprendente almeno un fotoiniziatore di formula Ib:



10

Ib

4. Sistema fotopolimerizzabile trasparente secondo la rivendicazione 1., comprendente almeno un fotoiniziatore di formula Ic:



15

Ic

lg

7 AGO. 2003

5. Procedimento per la realizzazione di rivestimenti trasparenti per superfici di legno, carta, cartone, plastica o metallo, in cui un sistema fotoreticolabile trasparente contenente monomeri e/o oligomeri reattivi etilenicamente insaturi e almeno un fotoiniziatore bifunzionale di formula I è preparato, applicato sulla superficie da rivestire in modo da ottenere dopo la polimerizzazione un rivestimento avente spessore maggiore di 10 micron, e infine fotopolimerizzato con una sorgente luminosa avente bande di emissione nella regione dell'UV-visibile e fino a 400 nm.
6. Procedimento per la realizzazione di rivestimenti trasparenti per superfici di legno, carta, cartone, plastica o metallo secondo la rivendicazione 5., in cui il sistema fotoreticolabile trasparente è applicato sulla superficie da rivestire in modo da ottenere dopo la polimerizzazione un rivestimento avente spessore compreso tra 10 e 100 micron.
7. Procedimento per la realizzazione di rivestimenti trasparenti per superfici di legno, carta, cartone, plastica o metallo secondo la rivendicazione 6., in cui il sistema fotoreticolabile trasparente contiene almeno un fotoiniziatore bifunzionale di formula Ia.
8. Procedimento per la realizzazione di rivestimenti trasparenti per superfici di legno, carta, cartone, plastica o metallo secondo la rivendicazione 6., in cui il sistema fotoreticolabile trasparente contiene almeno un fotoiniziatore bifunzionale di formula Ib.
9. Procedimento per la realizzazione di rivestimenti trasparenti per superfici di legno, carta, cartone, plastica o metallo secondo la rivendicazione 6., in cui il sistema fotoreticolabile trasparente contiene almeno un fotoiniziatore bifunzionale di formula Ic.



- 7 AGO. 2003

10. Substrato solido ricoperto da un rivestimento trasparente  
avente spessore compreso tra 10 e 100 microns ottenuto  
per fotopolimerizzazione di un sistema fotopolimerizzabile  
secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 1. a 4.

5

Albizzate, - 7 AGO. 2003

Lamberti SpA

Paola Giaroni

*Paola Giaroni*

10



*(Dott. G. Morandi)*

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☒ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**